



# CHAPITRE 2

# REACTIONS ACIDO-BASIQUE EN SOLUTION AQUEUSE

## 1. Couples acide/base

### 1.1. Les acides et les bases selon Bronsted

Un ***acide*** est une entité chimique, ion ou molécule, susceptible de ***libérer*** (céder) ***un ou plusieurs proton(s) $H^+$*** au cours d'une réaction chimique.

**Exemples**: $H_2SO_4$, $HSO_4^-$, $H_3PO_4$, $HNO_3$, $CH_3COOH$, $H_2O$.

Une ***base*** est une entité chimique, ion ou molécule, susceptible de ***recevoir*** (fixer) ***un ou plusieurs proton(s) $H^+$*** au cours d'une réaction chimique.

**Exemples:**

$CH_3COO^-$, $OH^-$, $NH_3$, $H_2O$.

Lorsqu'un acide cède un proton, il se forme une nouvelle entité appelée la base conjuguée, cette réaction s'écrit :

$$\textbf{Acide} \rightarrow \textbf{Base + proton} \qquad (1)$$

Dès qu'une base capte un proton il se forme une nouvelle entité appelée l'acide conjugué, cette réaction s'écrit :

$$\textbf{Base + proton} \rightarrow \textbf{Acide} \qquad (2)$$

L'ensemble des deux espèces associées dans le même équilibre constitue ***un couple acide/base*** (ou acido-basique).

### 1.2. Réactions acido-basique

C'est une réaction d'***échange de proton*** (ou réaction de neutralisation) qui se produit lorsqu'un ***donneur*** de proton (acide) est en présence d'un ***accepteur*** de proton (base).
En solution aqueuse, deux couples acido-basiques pourront réagir selon la réaction générale :

$$\text{Acide 1} \Leftrightarrow \text{Base 1 + proton}$$

$$\text{Base 2 + proton} \Leftrightarrow \text{acide 2}$$

---

$$\text{Acide 1 + Base 2} \Leftrightarrow \text{Base 1 + Acide 2}$$

**Exemple** : Réaction de l'acide acétique $CH_3COOH$ dans l'eau :

$$CH_3COOH + H_2O \Leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$

Cette réaction fait intervenir deux couples acide-base : $\mathbf{CH_3COOH/CH_3COO^-}$ et $\mathbf{H_3O^+/H_2O}$.

### 1.2.1. Réaction acide-base dans l'eau

Il existe dans l'eau pure, en l'absence de tout acide ou de toute base en solution, un équilibre acido-basique dans lequel l'eau, composé ***amphotère***, joue à la fois les deux rôles :

**Rôle acide** : $H_2O \Leftrightarrow OH^- + H^+$ couple $H_2O/OH^-$

**Rôle basique** : $H_2O + H^+ \Leftrightarrow H_3O^+$ couple $H_3O^+/H_2O$

**Bilan** : $2H_2O \Leftrightarrow OH^- + H_3O^+$ (3)

C'est la réaction d'***autoprotolyse*** de l'eau.

### 1.2.2. Produit ionique de l'eau

La constante d'équilibre correspondante à la réaction d'autoprotolyse de l'eau est :

$$k = \frac{[OH^-][H_3O^+]}{[H_2O]^2} \quad (4)$$

On peut considérer que $[H_2O] \approx$ cte. On aura :

$$ke = [H_3O^+][OH^-] \quad (5)$$

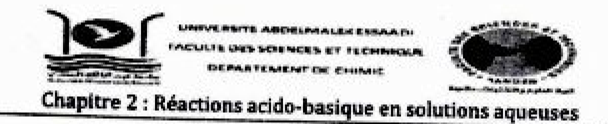
$[H_3O^+][OH^-]$ est appelé ***produit ionique de l'eau***. A 25°C (298 K), $ke = 10^{-14}$.

**Remarque** : ke ne dépend que de la température.

### 1.3. Notion de pH

Le pH d'une solution est défini comme étant le ***cologarithme décimal*** du nombre exprimant la concentration de cette solution en ions $H_3O^+$ :

$$pH = colg[H_3O^+] = -\log[H_3O^+] \quad (6)$$






**Remarque 1** : $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ doivent toujours l'équilibre de dissociation de l'eau. Ainsi le pH de l'eau pure est égal à 7.

- Si la solution est acide, on aura : pH < 7.

**Remarque 2** : L'échelle du pH varie de 0 à 14.

### 1.3.1. Force des acides et des bases

#### a) Notion de force

Lorsqu'on dissout un acide dans l'eau, il s'établit l'équilibre :

$$AH + H_2O \Leftrightarrow A^- + H_3O^+ \qquad (7)$$

où le couple $AH/A^-$ est opposé au couple $H_3O^+/H_2O$.

A l'équilibre (7) correspond la constante d'équilibre Ka telle que :

$$Ka = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \qquad (8)$$

Ka est appelé constante d'acidité du couple $AH/A^-$. Ka ne dépend que de la ***température***.

**Remarque** : Par commodité on remplace, souvent dans les calculs, Ka par son pKa :

$$pKa = -\log_{10}Ka \qquad (9)$$

Un acide est d'autant plus fort que son Ka (***toujours positif***) est grand et que son pKa (***positif ou négatif***) est plus petit en valeur algébrique.

#### b) Relation entre pKa et pKb

Considérons l'équilibre précédent : $AH + H_2O \Leftrightarrow A^- + H_3O^+$ ; $Ka = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$

Si on considère l'équilibre d'hydratation de $A^-$, on aura :

$$A^- + H_2O \Leftrightarrow AH + OH^-$$

$$Kb = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} \qquad (10)$$

Kb est la constante de basicité.

$$Ka.Kb = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \cdot \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = Ke \qquad (11)$$





A 25°C, on a : $$pKa + pKb = 14 \quad (12)$$

**c) Classement quantitatif des acides et des bases selon leur pka dans l'eau**

L'ion $H_3O^+$ est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau. De même $OH^-$ est la base la plus forte pouvant exister dans l'eau. L'échelle des pKa est limitée entre 0 et 14 pour les couples acide/bases faibles.

| Force croissante de la base ↑ | pKa à 25°C | |
|---|---|---|
| $HO^-$ | 14 | $H_2O$ |
| $CO_3^{--}$ | 10,3 | $HCO_3^-$ |
| $NH_3$ | 9,2 | $NH_4^+$ |
| $HCO_3^-$ | 6,35 | $CO_2, H_2O$ |
| $CH_3COO^-$ | 4,8 | $CH_3COOH$ |
| $HCOO^-$ | 3,7 | $HCOOH$ |
| $H_2O$ | 0 | $H_3O^+$ |
| | Force croissante de l'acide ↓ | |

**1.3.2. pH des solutions d'acides, de bases et de sels**
**a) pH d'une solution aqueuse d'acide fort**

Considérons la dissociation, dans l'eau, de l'acide fort HA ($HNO_3$, $HClO_4$, HCl, …) telle que :

$$HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+ \quad (13)$$

| | HA | $A^-$ | $H_3O^+$ |
|---|---|---|---|
| Etat initial | $C_0$ | 0 | 0 |
| Etat final | 0 | $C_0$ | $C_0$ |

De même $$2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

***Le calcul du pH revient à connaitre la quantité des ions $H_3O^+$ présente en solution.***

Les espèces ***ioniques*** présentes sont : $A^-$, $OH^-$ et $H_3O^+$.





L'application de la conservation de la matière (C.M.) et l'électroneutralité de la solution (E.N.S.) à l'équilibre (13) donne :

**C.M.** $$[A^-] = C_0 \qquad (14)$$

**E.N.S.** $$[A^-] + [OH^-]_{H_2O} = [H_3O^+]_{total} \qquad (15)$$

Produit ionique de l'eau : $$[H_3O^+][OH^-] = Ke \qquad (16)$$

La relation (16) donne : $$[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} \qquad (17)$$

La relation (15) devient : $$C_0 + \frac{Ke}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] \qquad (18)$$

**i) Cas des solutions aqueuses d'acide fort à pH ≤ 6,5**

Dans ce cas, on peut négliger la concentration des ions $OH^-$ provenant de l'eau devant $C_0$ et l'équation (18) devient :

$$\mathbf{C_0 = [H_3O^+] \text{ et } pH = -\log_{10}C_0}$$

**ii) Cas des solutions aqueuses d'acide fort très diluées $C_0 < 3.10^{-7}$ M (pH > 6,5)**

On résout l'équation (18) qui est une équation du second ordre, dont la racine positive est :

$$[H_3O^+] = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4Ke}}{2} \qquad (19)$$

**b) pH d'une solution aqueuse de base forte**

C'est le cas des bases telles que NaOH, KOH, etc.

$$B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$$

| | B | BH⁺ | OH⁻ |
|---|---|---|---|
| Etat initial | $C_0$ | 0 | 0 |
| Etat final | 0 | $C_0$ | $C_0$ |

En raisonnant de la même manière que pour les acides, on a :

**C.M.** $$[BH^+] = C_0 \qquad (20)$$

**E.N.S.** $$[H_3O^+]_{H_2O} + C_0 = [OH^-] \qquad (21)$$

et le produit ionique : $$H_3O^+][OH^-] = Ke \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{Ke}{[OH^-]}$$

On a : $$\frac{Ke}{[OH^-]} + C_0 = [OH^-] \qquad (22)$$





**i) Cas des solutions aqueuses basiques ($C_0 > 3.10^{-7}$ M)**

C'est le cas des solutions basiques dont le pH est supérieur ou égal à 7,5. Dans ce cas, on peut négliger la concentration des ions $H_3O^+$ provenant de l'équilibre de dissociation de l'eau devant $C_0$. La relation (21) devient : $C_0 = [OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{Ke}{C_0}$

$$pH = 14 + \log C_0 \quad (23)$$

**ii) Cas des solutions basiques ($C_0 < 3.10^{-7}$ M)**

C'est le cas des solutions très diluées dont le pH est compris entre 7 et 7,5 (7<pH<7,5).
On résout l'équation (22). La racine positive de cette équation est :

$$[OH^-] = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4Ke}}{2} \quad (24)$$

ou bien
$$[H_3O^+] = \frac{2Ke}{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4Ke}}$$

**c) pH d'une solution aqueuse d'acide faible**

Considérons la dissociation, dans l'eau, de l'acide faible HA telle que :

$$HA + H_2O \Leftrightarrow A^- + H_3O^+ \quad (25)$$

$$2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

A l'équilibre (25) est associé la constante d'acidité Ka telle que :

$$Ka = \frac{[A]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}} \quad (26)$$

où les concentrations des espèces de l'équation (26) sont les concentrations à l'équilibre.

En appliquant la conservation de la matière et l'électroneutralité à l'équilibre (25), on obtient :

**C.M.** $$C_0 = [A^-] + [HA] \quad (27)$$

**E.N.S.** $$[A^-] + [OH^-]_{H_2O} = [H_3O^+] \quad (28)$$

En solution acide, on a : $[H_3O^+] >> [OH^-]$, on néglige alors les ions $OH^-$ provenant de l'équilibre d'autoprotolyse.

La relation (28) devient : $$[A^-] = [H_3O^+] \quad (29)$$





On remplace dans (27), on obtient : $[HA] = C_0 - [H_3O^+]$ (30)

On obtient : $$Ka = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0 - [H_3O^+]} \quad (31)$$

$\Rightarrow$ $$[H_3O^+]^2 + Ka[H_3O^+] - KaC_0 = 0 \quad (32)$$

La racine positive de l'équation (32) est : $$[H_3O^+] = \frac{-Ka + \sqrt{Ka^2 + 4KaC_0}}{2} \quad (33)$$

**Cas d'un acide faiblement dissocié**

L'acide est faiblement dissocié si $\frac{Ka}{C_0} << 10^{-2}$. Dans ce cas, on peut négliger $[H_3O^+]$ devant $C_0$ ; la relation (31) devient : $$Ka = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{KaC_0} \quad (34)$$

ou encore $$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_0) \quad (35)$$

**d) pH d'une solution aqueuse de base faible**

Soit B la monobase de concentration $C_0$. On a :

$$B + H_2O \Leftrightarrow BH^+ + OH^- \quad (36)$$

$$2H_2O \Leftrightarrow OH^- + H_3O^+$$

$$Kb = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (37)$$

C.M. $$[BH^+] + [B] = C_0 \quad (38)$$

E.N.S. $$[BH^+] + [H_3O^+]_{H2O} = [OH^-] \quad (39)$$

La solution est basique, on néglige les ions $H_3O^+$ provenant de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau. On obtient : $$\frac{Ke}{Ka} = \frac{[OH^-]^2}{C_0 - [OH^-]} \quad (40)$$

Connaissant Ke, Ka et $C_0$, on peut calculer $[OH^-]$

**Cas d'une base faiblement dissociée**

Dans ce cas, on néglige la concentration des ions $OH^-$ devant $C_0$. La relation (40) devient :

$$\frac{Ke}{Ka} = \frac{[OH^-]^2}{C_0} \Rightarrow [OH^-]^2 = \frac{Ke}{Ka}C_0$$

$$\frac{Ke^2}{[H_3O^+]^2} = \frac{Ke}{Ka}C_0 \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{Ka.Ke}{C_0}}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa + \log C_0) \qquad (41)$$

### 1.3.3. pH d'une solution aqueuse de sel

#### a) Sel d'acide fort et de base forte

C'est le cas du chlorure de sodium NaCl. En présence de l'eau, NaCl se dissocie en ions $Na^+$ et $Cl^-$. Ces ions ne réagissent pas avec l'eau. Le pH d'une telle solution est celui de l'eau pure : pH = 7.

#### b) Sel d'acide fort et de base faible

C'est le cas du sel $NH_4Cl$. En contact avec l'eau $NH_4Cl$, se dissocie en ions libres hydratés $NH_4^+$ et $Cl^-$. $NH_4^+$ se trouve en présence de deux bases $H_2O$ et $Cl^-$. Comme l'eau est une base plus forte que $Cl^-$, il s'établit l'équilibre suivant :

$$NH_4^+ + H_2O + Cl^- \Leftrightarrow NH_3 + H_3O^+ + Cl^- \qquad (42)$$

Le pH d'une telle solution est celui d'un acide faible : $pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_s)$

$C_s$ étant la concentration initiale de $NH_4Cl$. Ka est la constante d'acidité du couple $NH_4^+/NH_3$.

#### c) Sel d'acide faible et de base forte

C'est le cas, par exemple, d'acétate de sodium $CH_3COONa$. L'équilibre d'hydrolyse s'écrit :

$$CH_3COO^- + Na^+ + H_2O \Leftrightarrow CH_3COOH + Na^+ + OH^- \qquad (43)$$

$Na^+$ n'intervient pas (acide trop faible). L'acétate de sodium, en solution aqueuse, se comporte comme une base faible : $pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa + \log C_s)$

Ka est la constante d'acidité du couple $CH_3COOH/CH_3COO^-$.

#### d) Sel d'acide faible et de base faible

C'est le cas du composé ionique $CH_3COONH_4$, qui en se dissociant dans l'eau fournit des ions se comportant comme acide faible et base faible.

Les réactions d'hydrolyse de ces ions s'écrivent :

$$CH_3COO^- + H_2O \Leftrightarrow CH_3COOH + OH^- \quad (44)$$

$$NH_4^+ + H_2O \Leftrightarrow NH_3 + H_3O^+ \quad (45)$$

La constante d'acidité $Ka_1$ de l'équilibre (44) est : $Ka_1 = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$

La constante d'acidité $Ka_2$ de l'équilibre (45) est : $Ka_2 = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$

$$Ka_1.Ka_2 = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \times \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \quad (46)$$

On considère que : $[CH_3COOH] = [NH_3]$ et $[CH_3COO^-] = [NH_4^+]$

On obtient : $Ka_1.Ka_2 = [H_3O^+]^2$

$$\Rightarrow \quad pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2) \quad (47)$$

**Remarque 1** : Le pH d'une solution aqueuse de sel d'acide faible et de base faible dépend seulement des valeurs des constantes $Ka_1$ et $Ka_2$ relatives aux deux couples acide/base.

**Remarque 2** : Si $Ka_1.Ka_2 > 10^{-14}$, la solution sera acide. Dans le cas contraire, la solution sera basique.

### 1.3.4. pH des solutions tampon

#### a) Définition et composition

Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas ou peu lors d'un ajout d'un acide ou d'une base, ou lors d'une dilution.

Les solutions tampon sont constituées d'un mélange d'acide faible et de sel de cet acide faible et de base forte ou bien d'un mélange de base faible et de sel de base faible et d'acide fort.

#### b) Mélange tampon : acide faible et sel d'acide faible et de base forte

Prenons par exemple le mélange $CH_3COOH + CH_3COONa$, de concentration respective $C_a$ et $C_s$. L'équilibre de dissociation dans l'eau de l'acide acétique est :

$$CH_3COOH + H_2O \Leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+ \quad (48)$$

**C.M.** $$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C_a + C_s \quad (49)$$

**E.N.S.** $$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] \quad (50)$$

***Approximation***: On néglige $OH^-$ et $H_3O^+$ devant $C_a$ et $C_s$, la relation (49) devient :

$$[Na^+] = [CH_3COO^-] = C_s \quad (51)$$

La relation (49) devient : $$[CH_3COOH] = C_a \quad (52)$$

On a : $$Ka = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$[H_3O^+] = Ka.\frac{C_a}{C_s} \Rightarrow pH = pKa + \log_{10}\frac{[sel]}{[acide]} = pKa + \log_{10}\frac{[sel]}{[acide]} \quad (53)$$

**c) Mélange tampon : base faible et sel de base faible et d'acide fort**

__Exemple__ : $NH_3 + NH_4Cl$

à t = 0 $\quad C_b \quad C_s$

Dans l'eau, on aura présence des deux équilibres :

$$NH_3 + H_2O \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_4^+ + Cl^- + H_2O \Leftrightarrow NH_3 + H_3O^+ + Cl^-$$

**C.M.** $$[NH_4^+] + [NH_3] = C_b + C_s$$

**E.N.S.** $$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

De la même façon que précédemment, on néglige la concentration des ions $OH^-$ et $H_3O^+$ devant $C_b$ et $C_s$. La relation d'électroneutralité devient :

$$[NH_4^+] = [Cl^-] = C_s$$

$$\Rightarrow \quad [NH_3] = C_b$$

On remplace les concentrations trouvées dans la constante d'acidité Ka du couple $NH_4^+/NH_3$ :

$$Ka = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{C_b.[H_3O^+]}{C_s}$$

$$\Rightarrow \quad [H_3O^+] = Ka.\frac{C_s}{C_b} \quad \Rightarrow pH = pKa + \log_{10}\frac{C_b}{C_s} = pKa + \log_{10}\frac{[base]}{[sel]}$$

### 1.3.5. pH d'une solution d'ampholyte

Un ***ampholyte*** est une entité ayant en solution aqueuse un comportement d'acide faible et de base faible.

**Exemple** : La dissociation dans l'eau du sel $NaHCO_3$ :

***Comportement acide*** : $HCO_3^- + H_2O \Leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$ $\qquad Ka_1 = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$

***Comportement basique*** : $HCO_3^- + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-$ $\qquad Ka_2 = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[[H_2CO_3]]}$

***Equation globale*** : $2HCO_3^- \Leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2CO_3$

avec $[CO_3^{2-}] = [H_2CO_3]$ $\Rightarrow$ $Ka_1.Ka_2 = [H_3O^+]^2$

$$pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2) \qquad (54)$$

**Remarque** : Le pH d'une solution d'ampholyte est indépendant de la concentration en sel.

### 1.3.6. pH d'un mélange d'acides

#### a) pH du mélange d'acides forts

Soit une solution constituée d'un mélange de deux acides forts.

$V_1$ et $C_1$ sont le volume et la concentration de l'acide $HX_1$. $V_2$ et $C_2$ correspondent au volume et à la concentration de l'acide $HX_2$. Calculons le pH du mélange.

On a :

$$n_{(H_3O^+)mélange} = C_1V_1 + C_2V_2$$

$$[H_3O^+]_{mélange} = \frac{C_1V_1 + C_2V_2}{V_1 + V_2}$$

$$pH_{mélange} = -\log[H_3O^+]_{mélange} = -\log\left(\frac{C_1V_1 + C_2V_2}{V_1 + V_2}\right) \qquad (55)$$

#### b) pH du mélange d'acide fort et d'acide faible

Considérons le mélange de deux solutions d'acide fort HX de concentration $C_1$ et d'acide faible HA de concentration $C_2$ tel que : $HX + H_2O \rightarrow X^- + H_3O^+$

$$HA + H_2O \Leftrightarrow A^- + H_3O^+ \qquad Ka = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

$$2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

**C.M.** $\begin{cases} [X^-] = C_1 \\ [HA] + [A^-] = C_2 \end{cases}$

**E.N.S.** $[H_3O^+] = [A^-] + [X^-] + [OH^-]$

La solution étant acide, on néglige la concentration des ions $OH^-$ devant $C_1$ et $C_2$ :

$$[H_3O^+] = [A^-] + C_1 \Rightarrow [A^-] = [H_3O^+] - C_1$$

$$[HA] = C_2 + C_1 - [H_3O^+]$$

$$Ka = \frac{[H_3O^+]([H_3O^+]-C_1)}{C_1 + C_2 - [H_3O^+]}$$

On obtient une équation du second ordre : $[H_3O^+]^2 + [H_3O^+](Ka-C_1) - Ka(C_1+C_2) = 0$

## 2. Dosages acido-basique

### 2.1. Principe

La ***neutralisation*** d'un acide par une base (ou inversement) une base par (un acide) consiste à mettre en évidence des quantités équivalentes de l'acide et de la base.

Remarque 1 : La courbe de titrage pH-métrique est la courbe donnant les variations du pH en fonction du volume $V_s$ de solution ***titrante*** versée.

Remarque 2 : La courbe de titrage pH-métrie peut être étudiée en fonction de x (pH =f(x)) telle que : $x = \frac{V}{V_e}$ ; où V et $V_e$ se réfèrent respectivement au volume de la solution titrante et au volume au point d'équivalence.

La figure ci-dessous montre le titrage pH-métrique de l'acide éthanoïque par l'***hydroxyde de sodium NaOH***.

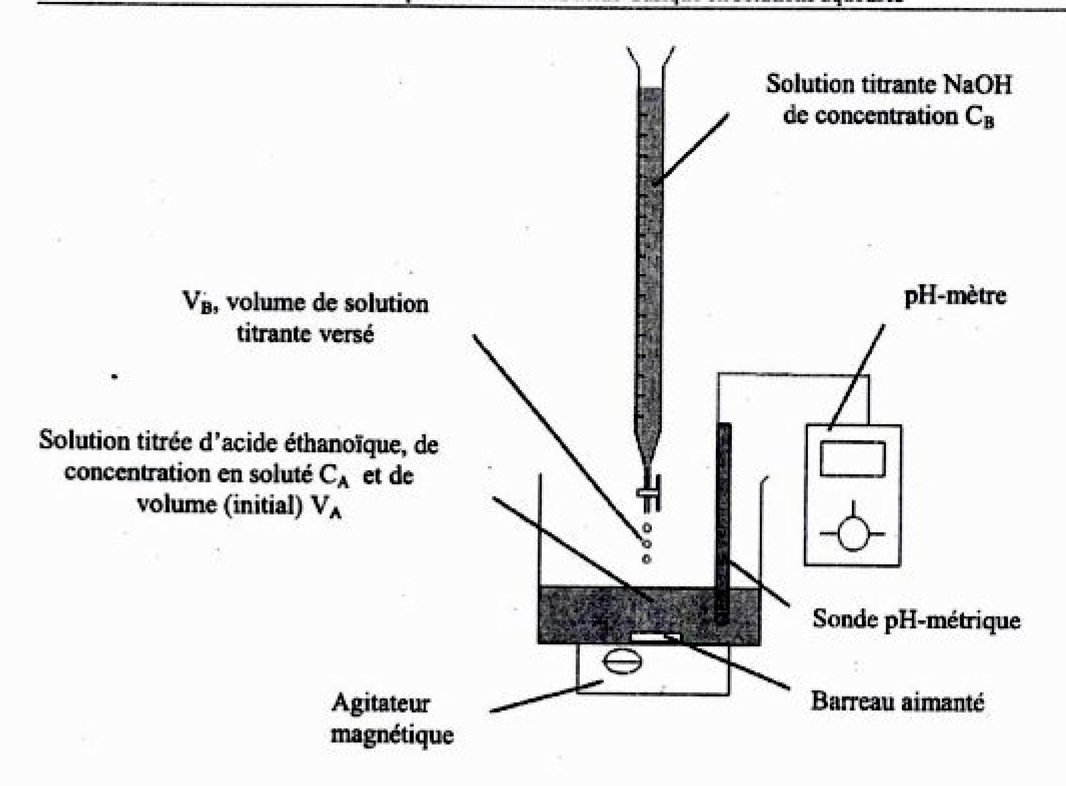



**Figure 1 :** Dispositif expérimental du titrage pH-métrique.

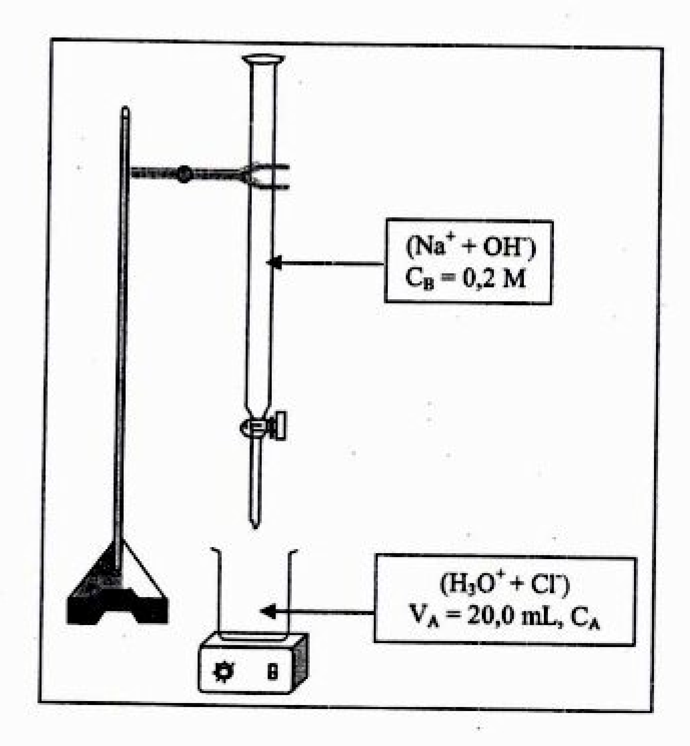



**Figure 2 :** Montage expérimental du TP alcalimétrie.

## 2.2. Dosage d'un acide fort par une base forte

Nous étudions la neutralisation de 10 $cm^3$ d'une solution ***décimolaire*** d'acide fort $HClO_4$ par une solution d'hydroxyde de sodium $10^{-1}$ $mol.L^{-1}$.

**a) x = 0**

L'acide est seul. La réaction est celle de $HClO_4$ avec l'eau :

$$HClO_4 + H_2O \rightarrow ClO_4^- + H_3O^+$$

Le pH est celui d'un acide fort. $pH = -\log_{10}C_0 = -\log_{10}10^{-1} = 1.$

**b) 0<x<1**

On est avant le point d'équivalence. Dans ce cas, la réaction est :

$$HClO_4 + OH^- \rightarrow ClO_4^- + H_2O$$

On est toujours en présence d'un excès d'acide $HClO_4$.

$$[Na^+]_{eq} = \frac{C_1V}{V+V_0}$$

$V_0$ : Volume initial de la solution à titrer ;

$C_1$ : Concentration de la solution titrante ;

V : Volume de la solution titrante.

$$[ClO_4^-]_{eq} = \frac{C_0V_0}{V+V_0}$$

**E.N.S.** $[Na^+] + [H_3O^+] = [ClO_4^-] + [OH^-]$

Le milieu est acide, on néglige la concentration des ions $OH^-$ devant celle des ions $H_3O^+$.

$$[H_3O^+] = \frac{C_0V_0}{V+V_0} - \frac{C_1V}{V+V_0}$$

En introduisant x, l'équation ci-dessus devient :

$$[H_3O^+] = \frac{C_0V_0}{V+V_0}(1-x)$$

On pose $C = \frac{C_0V_0}{V+V_0}$ $\Rightarrow$ $pH = -\log_{10}C(1-x)$

**c) x = 1**

On est au point d'équivalence. Dans ce cas la relation précédente d'électroneutralité devient :

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

C'est le cas du sel d'acide fort et de base forte, pH = 7.

**d) x>1**

Après le point d'équivalence, il y a un excès de NaOH. Le pH est supérieur 7.

$$[OH^-] = \frac{C_1V}{V+V_0} - \frac{C_0V_0}{V+V_0} = \frac{1}{V+V_0}(C_1V - C_0V_0) = \frac{C_0V_0}{V+V_0}(x-1) = C(x-1)$$

$$pH = 14 + \log_{10} C(x-1)$$

**2.3. Dosage d'un acide faible par une base forte**

Nous prenons comme exemple la neutralisation de l'acide acétique par KOH.

**a) x = 0**

La réaction au départ est celle de $CH_3COOH$ avec l'eau :

$$CH_3COOH + H_2O \Leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$

$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_0)$ ; après avoir vérifié que $\frac{ka}{C_0} \leq 10^{-2}$.

**b) 0<x<1**

$$CH_3COOH + OH^- \Leftrightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

**Remarque 1 :** La solution contient l'acide non neutralisé ainsi que sa base conjuguée. Le mélange est une solution ***tampon***.

| | | | |
|---|---|---|---|
| A l'instant initial | $V_0C_0$ | 0 | 0 |
| A l'instant t | $C_0V_0 - C_1V$ | | $C_1V$ |

$$Ka = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{C_1V.[H_3O^+]}{C_0V_0 - C_1V}$$

$$[H_3O^+] = Ka.\frac{C_0V_0 - C_1V}{C_1V} \Rightarrow pH = pKa + \log_{10}\frac{x}{1-x}$$





**Remarque 2** : A la demi-neutralisation ( $x = \frac{1}{2}$ ), on a $pH = pKa$.

**c) x=1**

A la neutralisation, tout l'acide est transformé en sa base conjuguée $CH_3COO^-$. Le pH est celui d'une base faible :

$$pH = 7 + \frac{1}{2}\left(pKa + \log\frac{C_0V_0}{V_0 + V_{eq}}\right)$$

**d) x>1**

Après le point d'équivalence, on a un excès de soude. Le pH est celui d'une base forte :

$$[OH^-] = \frac{C_1V - C_0V_0}{V + V_0} = \frac{C_0V_0}{V + V_0}(x - 1)$$

$$\Rightarrow \qquad pH = 14 + \log_{10}C(x - 1)$$

**3. Indicateur coloré**
**3.1. Définition**

Un indicateur coloré est une espèce chimique qui existe sous deux formes de couleur différente (on appellera HIn la forme acide et $In^-$ la forme basique).

**Remarque 1** : Le flacon d'indicateur coloré contient le mélange des deux espèces (HIn et $In^-$). La couleur que l'on observe dépend du pH de la solution.
**Remarque 2** : L'indicateur coloré permet de caractériser l'acido-basicité de la solution dans lequel il est ajouté.

**3.2. Equilibre dans l'eau**

L'équilibre entre les deux formes acide et base conjuguée de l'indicateur est représenté par :

$$HIn + H_2O \Leftrightarrow In^- + H_3O^+$$

La constante d'équilibre acido-basique $K_{In}$, constante de dissociation de l'indicateur, s'écrit :

$$K_{In} = \frac{[In^-][H_3O^+]}{[HIn]}$$

La forme acide et sa base conjuguée ont des couleurs différentes. La solution prendra la couleur de la forme qui prédomine déterminée par le pH de la solution.

- si pH < pKln ; la solution prend la couleur de la forme acide
- si pH > pKln ; la solution prend la couleur de la forme basique
- si pH = pKln ; alors [HIn] = [In⁻] et on a un mélange des 2 couleurs acide et basique, c'est la zone de virage de l'indicateur

### 3.3. Choix de l'indicateur coloré

On choisit l'indicateur coloré de manière que la détermination du point équivalent soit la plus précise possible. En effet, le point équivalent doit se situer dans la zone de virage de couleur de l'indicateur.

### 3.4. Domaine de virage d'un indicateur de pH

Pour un pH voisin de la valeur du $pK_{In}$ , les 2 couleurs sont présentes simultanément. On considère que l'on peut distinguer ces 2 couleurs dès que la concentration de l'une des 2 formes est 10 fois supérieure à celle de l'autre. Par exemple :

- $[HIn] = 10\times[In^-]$ ceci est réalisé si $pH = pK_{In}-1$
- $10\times[HIn] = [In^-]$ ceci est réalisé si $pH = pK_{In}+1$

On considère donc que la zone de virage (non distinction des 2 couleurs) est située dans le domaine : $\mathbf{pK_{In}-1 < pH < pK_{In}+1}$.

Le **tableau 1** rassemble les propriétés de quelques indicateurs colorés.

### 3.5. Papier pH

Le papier pH est un papier spécial qui est imbibé d'un indicateur universel. Lorsqu'un morceau de papier pH est trempé dans une solution, il prend la tonalité correspondant au pH du milieu.

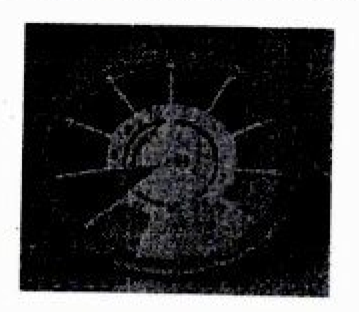


**Figure 3 :** Papier pH.

**Remarque :** Le papier pH est très utilisé dans les laboratoires de chimie, mais également dans le cabinet des médecins généralistes qui l'utilisent, par exemple, pour vérifier l'acidité de l'urine.

**Tableau 1 :** Exemples d'indicateurs de pH.

| Indicateur | Couleur | | $pK_{In}$ | Domaine de pH |
|---|---|---|---|---|
| | Acide | Base | | |
| Bleu de Thymol - 1ère zone | rouge | jaune | 1,5 | 1,2 – 2,8 |
| Orange de Méthyle | rouge | jaune | 3,7 | 3,2 – 4 ,4 |
| Vert de Bromocrésol | jaune | bleu | 4,7 | 3,8 – 5 ,4 |
| Rouge de Méthyle | jaune | rouge | 5,1 | 4,8 – 6,0 |
| Bleu de Bromothymol | jaune | bleu | 7,0 | 6,0 – 7,6 |
| Rouge de Phénol | jaune | rouge | 7,9 | 6,8 – 8,4 |
| Bleu de Thymol - 2ème zone | jaune | bleu | 8,9 | 8,0 – 9,6 |
| Phénolphtaléine | Incolore | fuchsia | 9,4 | 8,2 – 10,0 |


ETUSUP.com